

<記事>(3) 工業排水中のセレンの除去(主題 : メタロイド(半金属)のプロセッシング)(特定テーマシンポジウム)(素材工学会記事)

著者	西村 忠久
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	56
号	1/2
ページ	148-149
発行年	2001-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/34366

素 材 工 学 研 究 会 記 事

特定テーマシンポジウム

平成 12 年 10 月 12 日, 於 東北大学素材工学研究所, 参加者数 : 30 名

主題 : メタロイド (半金属) のプロセッシング

(1) Thermodynamic Study of Selenium and Tellurium in the Copper Smelting System (銅溶錬系におけるセレンおよびテルルの熱力学的研究)

資源環境技術総合研究所 Alireza ZAKERI

The fundamental thermodynamic data required for predicting the behavior of the metalloids selenium and tellurium in the copper smelting process have been unavailable. The present study is aimed at the experimental determination of the limiting activity coefficients of Se and Te minor elements in copper and copper matte systems at 1473 K. A multiple Knudsen cell mass spectrometer was employed for the activity determination. In order to fix the equilibrium condition, the measurements were made in the two liquid phase region of the fundamental Cu-Fe-S system. It was found that the distribution ratio of Se (mass%Se in matte/mass%Se in copper) increases with increasing iron content of matte, while that of tellurium decreases moderately when the iron content increases. The measured activities of selenium and tellurium in both metal and matte phases exhibit extremely negative deviation from the ideal behavior. By the addition of iron, activities of tellurium in the copper-saturated matte increase, while those of selenium are not apparently affected by the composition of the matte phase. It becomes evident from the calculated vapor pressures of the elemental, sulfidic and oxidic species of selenium and tellurium that the monomers and monoxides are the most stable species in the gas phase at low concentration of the minor elements. Also, it is shown that the volatilization behavior of selenium and tellurium may tend to vary appreciably in the course of converting process.

(2) 銅製錬におけるメタロイドの挙動と回収

小坂製錬(株) 渡辺 堅治

セレンおよびテルルの年間生産量はそれぞれ 1800 t および 160 t しかなく, 主に硫化銅鉱石に微量随伴して産出され銅電解スライムがほぼ唯一の回収対象となっている。当所でも銅電解スライムを原料とし, セレンは精銀工程で二酸化セレンとして揮発させこれを液に吸収し亜硫酸ガス還元により金属セレンとして回収している。一方, テルルはソーダスラグに濃縮し, 浸出～浄液後アルカリ電解浴からの電解採取法にて金属テルルで回収している。

銅精鉱に微量随伴したセレン, テルルは銅溶錬工程では銅, 銀に随伴して銅アノードに濃縮されるが, 比較的揮発しやすいため 煙灰およびガスには鉛と同程度の分布率で移行する。また, 比較的貴な元素であるため, 銅電解工程での銅アノード不働態化の促進や精銀工程で銀精製を遅らせるなどの影響があり, 当所では銅原料の調合において管理すべき対象としている。

(3) 工業排水中のセレンの除去

東北大学素材工学研究所 西村 忠久

平成 5 年 12 月に排水基準を定める総理府令が改正され, 新たにセレンが有害物質に指定された。一般に

4 価と 6 価の酸化状態の異なるセレンが排水中に共存する。Se(IV)は還元法や沈殿法によって容易に排水基準値(0.1 mg/L)以下まで除去することができる。

平成 5 年 12 月に排水基準を定める総理府令が改正され、新たにセレンが有害物質に指定された。一般に 4 価と 6 価の酸化状態の異なるセレンが排水中に共存する。Se(IV)は還元法や沈殿法によって容易に排水基準値(0.1 mg/L)以下まで除去することができる。しかし、Se(VI)については簡便かつ完全な除去法はいまだ確立していないのが現状である。高濃度の Se(IV)と Se(VI)を含む硫酸酸性の排水中のセレンの除去法として考案した 3 つの工程からなる方法: 1) 亜セレン酸鉄-水酸化第二鉄沈殿による Se(IV)の除去, 2) セレン酸バリウム沈殿による Se(VI)の除去, 3) 水酸化第一鉄を用いた還元沈殿もしくはポリアミン型弱塩基性樹脂(エポラス K-6)による低濃度の Se(VI)の除去, はセレンを排水基準値以下まで除去することが可能であり, その詳細について述べる。

(4) Cd - Te 2 元系合金の熱力学的解析

岩手大学工学部 山口 勉功

熔融 Cd-Te2 元系合金の混合熱は大きな発熱を示し、また、この系の混合エントロピー変化は CdTe 化合物の組成において負の最小値を示す。これらのことから Cd-Te2 元系融体中には化学的な短範囲規則性が存在すると考えられる。Cd-Te2 元系合金の熱力学量と状態図は Associated solution モデルを用いて整理することができる。モデルの適応はデータベース化や実験値の信頼性の確認を行う上で有効である。モデルのパラメータを用いて、Cd-Te2 元系合金の蒸気圧-温度-組成相関図を作成した。Cd-Te2 元系合金は CdTe 化合物組成、融点 1372K において、カドミウムの分圧は 1.116 atm、テルルの 1 量体から 7 量体までの分圧の合計は 0.002 atm を示し、カドミウムとテルルの分圧を合計した 1.118 atm の蒸気圧を呈する。液相線データをも含むこのような相関図は、CdTe 化合物の晶出制御など半導体の製造技術の基礎データとして重要である。

(5) テルル系化合物半導体のプロセッシング

日本ガイシ(株) 小田 修

テルル系化合物半導体材料としては、CdTe、CdZnTe がそれぞれ放射線検出器材料、遠赤外線検出器用材料として実用化されている他、ZnTe が純緑色 LED 用として開発されている。CdTe は THM 法で製造され、Cl ドーピングにより高抵抗の結晶が得られている。CdZnTe は VGF 法により直径 4 インチの単結晶の育成が報告されている。また、ZnTe も直径 80 mm の単結晶育成が報告されている他、熱処理法により pn 接合が実現され、純緑色発光が確認されている。本講演での引用文献を下記する。

- i) M. Funaki, T. Ozaki, K. Ozaki, K. Satoh and R. Ohno: Nucl. Instr. Met. Phys. Res., **A436** (1999), 120.
- ii) T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi and A. Koyama: J. Crystal Growth, **149** (1995), 23.
- iii) K. Sato, T. Asahi, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, O. Oda, Y. Yamada and T. Taguchi: Phys. Stat. Sol. (a), **180** (2000), 267.

平成 12 年度 ベースメタル研究ステーションシンポジウム

平成 12 年 10 月 13 日、於 東北大学素材工学研究所、参加者数 : 48 名

主題 : ベースメタルの製錬・凝固における表面・界面現象

(1) 熔融塩の表面張力と構成イオン種との関連